FACULTÉ DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE DE BORDEAUX

ANNÉE 1895-1896 N° 1

SYNTHÈSES

EFFECTUÉES

AU MOYEN DES ÉTHERS CYANACÉTIQUES

THÈSE

POUR LE DIPLOME SUPÉRIEUR DE PHARMACIEN DE 1re CLASSE

Présentée et soutenue le 29 Juillet 1896

PAR

GEORGES FAVREL

Né le 13 Décembre 1861 à Fours (Nièvre

Pharmacien de 1re classe,
Licencié ès sciences physiques,
Préparateur à la Faculté de Médecine et de Pharmacie de Bordeaux.

Examinateurs de la Thèse : MM. FIGUIER, professeur..... *Président.*
BERGONIÉ, professeur.....
DENIGÈS, agrégé..... *Juges.*
BARTHE, agrégé.....

Le Candidat répondra aux questions qui lui seront faites sur les diverses parties de l'Enseignement pharmaceutique.

BORDEAUX

G. GOUNOUILHOU, IMPRIMEUR DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE

11 — RUE GUIRAUDE — 11

1896

FACULTÉ DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE DE BORDEAUX

ANNÉE 1895-1896 N° 1

SYNTHÈSES

EFFECTUÉES

AU MOYEN DES ÉTHERS CYANACÉTIQUES

THÈSE

POUR LE DIPLOME SUPÉRIEUR DE PHARMACIEN DE 1re CLASSE

Présentée et soutenue le 29 Juillet 1896

PAR

GEORGES FAVREL

Né le 13 Décembre 1861 à Fours (Nièvre

Pharmacien de 1re classe,
Licencié ès sciences physiques,
Préparateur à la Faculté de Médecine et de Pharmacie de Bordeaux.

Examinateurs de la Thèse : MM. FIGUIER, professeur..... *Président.*
BERGONIÉ, professeur.....
DENIGÈS, agrégé..... *Juges.*
BARTHE, agrégé.....

Le Candidat répondra aux questions qui lui seront faites sur les diverses parties de l'Enseignement pharmaceutique.

BORDEAUX

G. GOUNOUILHOU, IMPRIMEUR DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE

11 — RUE GUIRAUDE — 11

1896

FACULTÉ DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE DE BORDEAUX

M. PITRES..... Doyen.

PROFESSEURS :

MM. MICÉ..... } Professeurs honoraires.
AZAM..... }

	MM.
Clinique interne.....	PICOT.
	PITRES.
Clinique externe.....	DEMONS.
	LANELONGUE.
Pathologie interne.....	DUPUY.
Pathologie et thérapeutique générales	VERGELY.
Thérapeutique.....	ARNOZAN.
Médecine opératoire...	MASSE.
Clinique obstétricale...	MOUSSOUS.
Anatomie pathologique.	COYNE.
Anatomie.....	BOUCHARD.
Histologie et anatomie générale.....	VIAULT.

	MM.
Physiologie.....	JOLYET.
Hygiène	LAYET.
Médecine légale.....	MORACHE.
Physique.....	BERGONIÉ.
Chimie.....	BLAREZ.
Histoire naturelle.....	GUILLAUD.
Pharmacie	FIGUIER.
Matière médicale.....	DE NABIAS.
Médecine expérimentale	FERRÉ.
Clinique ophtalmologique.....	BADAL.
Clinique des maladies chirurgicales des enfants..	PIÉCHAUD.
Clinique gynécologique.	BOURSIER.

AGRÉGÉS EN EXERCICE :

SECTION DE MÉDECINE

Pathologie interne et Médecine légale :

MM. MESNARD.
CASSAET.
AUCHÉ.
MM. SABRAZÈS.
LE DANTEC.

SECTION DE CHIRURGIE ET ACCOUCHEMENTS

Pathologie externe. MM. VILLAR. BINAUD. BRAQUEHAYE.
Accouchements .. MM. RIVIÈRE. CHAMBRELENT.

SECTION DES SCIENCES ANATOMIQUES ET PHYSIOLOGIQUES

Anatomie..... MM. PRINCETEAU. CANNIEU.
Physiologie..... PACHON.
Histoire naturelle..... BEILLE.

SECTION DES SCIENCES PHYSIQUES

Physique..... MM. SIGALAS.
Chimie et Toxicologie..... DENIGÈS.
Pharmacie..... BARTHE.

COURS COMPLÉMENTAIRES :

Clinique interne des enfants..... MM. MOUSSOUS.
Clinique des maladies syphilitiques et cutanées ..... DUBREUILH.
Clinique des maladies des voies urinaires..... POUSSON.
Maladies du larynx, des oreilles et du nez..... MOURE.
Maladies mentales ..... RÉGIS.
Pathologie externe..... DENUCÉ.
Accouchements ..... RIVIÈRE.
Chimie..... DENIGÈS.

Le Secrétaire de la Faculté, LEMAIRE.

Par délibération du 5 août 1879, la Faculté a arrêté que les opinions émises dans les Thèses qui lui sont présentées doivent être considérées comme propres à leurs auteurs et qu'elle n'entend leur donner ni approbation ni improbation.

SYNTHÈSES

EFFECTUÉES

AU MOYEN DES ÉTHERS CYANACÉTIQUES

HISTORIQUE

Dans une communication à l'Académie des Sciences (1), M. Haller a fait connaître qu'en faisant réagir les cyanacétates de méthyle et d'éthyle sodés sur les chlorures de diazo-benzène, de diazo-para-toluène et d'ortho-diazo-toluène, il avait obtenu des corps dont la production pouvait être expliquée par l'équation suivante :

$$C^6H^5Az{=}Az{-}Cl + Na{-}\underset{\displaystyle CO^2C^2H^5}{\overset{\displaystyle CAz}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}{-}H = NaCl + C^6H^5Az = Az - \underset{\displaystyle CO^2C^2H^5}{\overset{\displaystyle CAz}{\underset{|}{\overset{|}{CH}}}}$$

Il a décrit le benzène azo-cyanacétate de méthyle et d'éthyle, l'ortho et le para-azo-cyanacétate de méthyle et d'éthyle. M. Haller a fait remarquer que les corps précédents se dissolvent dans la potasse, dans les carbonates alcalins et que cette propriété les rapproche des composés azoïques.

Peu de temps après, Krucheberg annonçait (2) qu'en raison des faits mentionnés par l'auteur précédent, il croyait nécessaire de faire connaître le résultat des travaux qu'il avait

(1) Haller, *Comptes rendus*, t. CVI, p. 1171.
(2) *Journal für prakt. Chem.*, t. XLVI et XLVII, p. 579 et 591.

entrepris sur le même sujet, bien que ceux-ci ne fussent pas encore tout à fait terminés.

Dans ce travail, Krucheberg fait voir que les corps décrits par M. Haller et par lui-même existent sous deux modifications isomères. L'une d'elles se produit en ajoutant à la solution alcaline de l'éther un excès d'acide : elle a un point de fusion déterminé qui est de 108° pour le benzène azo-cyanacétate d'éthyle ; il nomme le produit ainsi obtenu éther α.

Le deuxième isomère s'obtient en traitant la dissolution alcaline de l'éther α précédent par un courant de gaz carbonique. Il nomme éther β le produit ainsi obtenu et qui fond à 82°.

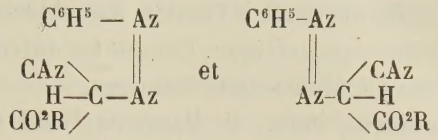
Krucheberg montre encore qu'on obtient cet éther β en chauffant le corps α à une température de 130°, ou encore en saturant incomplètement une dissolution alcaline de ces produits par de l'acide acétique en présence d'acétate de soude. L'auteur fait de plus remarquer que les deux isomères diffèrent par la solubilité dans un même dissolvant, par la forme cristalline ; mais qu'aucun d'eux n'est doué du pouvoir rotatoire.

Dans une nouvelle note, insérée aux *Comptes rendus* de l'Académie des Sciences, MM. Haller et Brancovici (1) font voir que les observations de Krucheberg confirment leurs propres résultats. Ils ont, en effet, observé qu'en faisant subir aux éthers α des cristallisations répétées dans l'alcool à froid ou à chaud, on pouvait obtenir des produits à point de fusion variable avec le nombre de cristallisations et présentant dans tous les cas la composition centésimale du produit primitif. On finit alors par accumuler, par un nombre suffisant de cristallisations, l'éther β dans l'alcool et arriver même à une transformation totale. Les auteurs montrent également dans ce travail que la digestion des éthers α avec du xylène chaud, pendant quelques heures, accomplit la transformation et

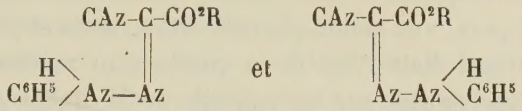
(1) Haller et Brancovici, *Comptes rendus*, t. CVI, p. 714.

attribuent à ces deux isomères une origine stéréo-chimique.

Si on les regarde comme des composés azoïques, les schémas représentatifs seront :



Si on les regarde comme des hydrazones, les schémas deviendront :



Krucheberg se range à cette dernière opinion et désigne tous les corps qu'il décrit sous le nom d'*hydrazones*, ce qui est, jusqu'à un certain point, justifié par les recherches de MM. Victor Meyer, Pechmann, Bamberger et Welvrigt, qui semblent démontrer que les dérivés azoïques de la forme $R-Az=Az-CH\begin{matrix}R\\R\end{matrix}$ n'existent pas et qu'on doit les considérer tous comme des hydrazones.

En adoptant cette façon de voir, les corps précédents deviennent les hydrazones correspondantes des éthers cyano-oxaliques. MM. Haller et Brancovici ont essayé de décider entre les deux schémas précédents de la façon suivante :

I. — En faisant réagir dans des conditions variées la nitroso-méthylaniline sur l'éther cyanacétique ou sur son dérivé sodé dans le but d'obtenir la méthylhydrazone de l'éther cyano-oxalique, corps qui aurait dû être identique avec celui décrit par M. Haller sous le nom de méthyl-benzène-azo-cyanacétate d'éthyle.

II. — En faisant réagir l'acide cyanhydrique sur les corps désignés sous le nom de benzène-azo-cyanacétates, dans le but d'obtenir une combinaison de ces deux produits, réaction présentée par les hydrazones.

Ces deux essais ayant été infructueux, la question relative à la constitution de ces éthers ne paraît pas élucidée.

D'autres travaux ont été effectués sur le même sujet par Uhlmann (1) : ils ont trait à l'action des chlorures diazoïques nitrés sur l'éther cyanacétique. Comme les auteurs précédents, Uhlmann trouve toujours deux isomères.

Plus récemment, enfin, M. Marquart (2) est revenu sur ces composés et a étudié l'action des cyanacétates de méthyle et d'éthyle sur quelques nouveaux chlorures diazoïques tels que ceux correspondant aux acides amido-benzoïques ortho, meta et para, aux amido-phénols ortho, meta et para, etc.

Voilà quel était l'état de la question au moment où je l'ai moi-même reprise sur les conseils de M. Haller pour étudier l'action des cyanacétates de propyle, de butyle et d'amyle sur le chlorure de diazo-benzène et ses homologues.

Je diviserai ce travail en cinq chapitres.

I. — Étude de l'action des cyanacétates de propyle, de butyle et d'amyle sur le chlorure de diazo-benzène.

II. — Étude de l'action des cyanacétates de propyle, de butyle et d'amyle sur le chlorure de para-diazo-toluène.

III. — Étude de l'action des mêmes cyanacétates sur le chlorure de diazo-ortho-toluène.

IV. — Étude des combinaisons formées par les benzène-azo-cyanacétates de propyle, de butyle et d'amyle avec le sodium, et étude des combinaisons formées par le benzène-azo-cyanocétate de propyle avec l'argent, le baryum.

V. — Étude des dérivés de substitution fournis par les benzène-azo-cyanacétates de propyle, de butyle et d'amyle quand on met ces derniers en présence de l'iodure de méthyle.

Quelques conclusions termineront enfin ce travail.

Dans toute la suite de ce travail, j'adopterai les formules

---

(1) Uhlmann, *Journal für prakt. Chem.*, t. LI, p. 217.
(2) Marquart, *Journal für prakt. Chem.*, t. LII, p. 160.

qui font de ces corps des corps azoïques, ne voulant pas toutefois rien préjuger sur la nature de ces corps.

Avant de commencer cette étude, il me semble indispensable d'étudier succinctement les cyanacétates de propyle, de butyle et d'amyle.

Jusqu'à présent ces corps n'ont pas été décrits et leur procédé de préparation n'est point connu. Ces produits m'ont été livrés par une maison de produits chimiques honorablement connue qui les prépare en faisant réagir l'acide cyanacétique pur en présence d'acide sulfurique sur l'alcool à éthérifier.

J'ai rectifié tous ces produits.

Le cyanacétate de propyle bout à une température de 136-137° (température corrigée), sous une pression de 40 millimètres. C'est un liquide incolore, ayant une odeur particulière, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool éthylique et propylique.

Le cyanacétate de butyle bout à une température de 142° (température corrigée), sous une pression de 50 millimètres. Liquide incolore, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool insobutylique.

Le cyanacétate d'amyle bout à une température (corrigée) de 150-151°, sous une pression de 45 millimètres.

Tous ces corps ont été analysés et les poids moléculaires en ont été déterminés au moyen de la méthode de Raoult.

Voici du reste les résultats de ces diverses opérations :

Cyanacétate de propyle.

DOSAGES D'AZOTE EN VOLUME.

I. Substance 0,3938 $V=37^{cc}$ $t=12,5$ $H_0=767,8$ $Az=11,29$
II. Substance 0,2900 $V=27^{cc}2$ $t=13$ $H_0=768,6$ $Az=11,35$

DOSAGE DU CARBONE ET DE L'HYDROGÈNE.

I. Substance 0,4332 $H^2O=0,2852$ $CO^2=0,9076$ $H=7,30$ $C=57,13$
II. Substance 0,4291 $H^2O=0,2796$ $CO^2=0,8861$ $H=7,24$ $C=56,31$

DÉTERMINATION DU POIDS MOLÉCULAIRE.

Acide acétique.....	40gr »
Cyanacétate de propyle.....	2gr27
Abaissement du point de congélation..	1° 18
Poids moléculaire trouvé.....	135gr »

Calculé pour le cyanacétate de propyle :

C = 56,69
H = 7,08
Az = 11,02
M = 135

Cyanacétate d'isobutyle.

DOSAGES D'AZOTE EN VOLUME.

I. Substance 0,3840 t = 13 V = 30cc,8 H_0 = 770 Az = 9,61
II. Substance 0,2480 t = 13 V = 21cc,4 H_0 = 766,8 Az = 10,02

DOSAGE DU CARBONE ET DE L'HYDROGÈNE.

I. Substance 0,3600 H^2O = 0,2522 CO^2 = 0,7830 H = 7,77 C = 59,30
II. Substance 0,3463 H^2O = 0,2532 CO^2 = 0,7561 H = 8,12 C = 59,45

DÉTERMINATION DU POIDS MOLÉCULAIRE.

Cyanacétate d'isobutyle.....	1gr 92
Acide acétique.....	50gr275
Abaissement du point de congélation...	0° 95
Poids moléculaire trouvé.....	156gr »

Calculé pour le cyanacétate d'isobutyle :

C = 59,57
H = 7,80
Az = 9,92
M = 141

Cyanacétate d'amyle.

DOSAGE DE L'AZOTE EN VOLUME.

I Substance 0,3891 $t=14$ $V=27^{cc},4$ $H_0=7663$ $Az=8,30$

DOSAGE DU CARBONE ET DE L'HYDROGÈNE.

I. Substance 0,4616 $H^2O=0,3526$ $CO^2=1,0416$ $H=8,48$ $C=61,54$
II. Substance 0,4138 $H^2O=0,3225$ $CO^2=0,9377$ $H=8,65$ $C=61,79$

DÉTERMINATION DU POIDS MOLÉCULAIRE.

Acide acétique.....	$50^{gr}370$
Cyanacétate d'amyle.....	1^{gr} 89
Abaissement du point de congélation..	0^{o} 965

$M = 151$

Calculé pour le cyanacétate d'amyle :

$C = 61,93$
$H = 8,38$
$Az = 8,32$
$M = 155$

CHAPITRE I

Action des cyanacétates de propyle, butyle et amyle sur le chlorure de diazo-benzène.

Benzène-azo-cyanacétate de propyle.

$$C^6H^5-Az=Az-\underset{\displaystyle CO^2C^3H^7}{\overset{\displaystyle CAz}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-H$$

100 centimètres cubes de solution de chlorhydrate d'aniline contenant 1 molécule de ce corps par litre et 3 molécules d'acide chlorhydrique ont été étendus d'une égale quantité d'eau distillée et additionnés ensuite de glace en fragments. Le mélange, ainsi amené à zéro, est alors additionné par petites portions et en agitant continuellement au moyen d'un thermomètre de 100 centimètres cubes d'une solution normale de nitrite de soude. On obtient ainsi du chlorure de diazo-benzène :

$$C^6H^5AzH^2,HCl + AzO,OH = 2\,H^2O + C^6H^5Az=Az-Cl.$$

Au produit obtenu, j'ai ajouté successivement et en maintenant toujours à zéro l'éther propylique cyanosodé, obtenu en ajoutant à $12^{gr}70$ de cyanacétate de propyle dissous dans 20 centimètres cubes d'alcool propylique, 2 grammes de sodium dissous dans 100 grammes du même alcool. Il est absolument indispensable d'attendre que l'alcoolate soit revenu à la température de 10° au plus avant d'y ajouter l'éther cyanacétique sous peine de voir se produire le précipité d'éther cyanosodé, difficile ensuite à incorporer rapidement au chlorure de diazo-

benzène. Le mélange du chlorure de diazobenzène et de l'éther cyanosodé fournit un léger précipité jaune qui est redissous par un excès de soude, évalué dans tous les essais à 3/10 de molécule de ce corps.

Le corps cherché se forme d'après la réaction

$$C^6H^5-Az=Az-Cl + Na-\underset{\underset{CO^2C^3H^7}{|}}{\overset{\overset{CAz}{|}}{C}}-H = C^6H^5-Az=Az-\underset{\underset{CO^2C^3H^7}{|}}{\overset{\overset{CAz}{|}}{C}}-H + NaCl.$$

Pour isoler le produit de sa solution alcaline, il suffit d'ajouter de l'acide chlorhydrique ou sulfurique dilué.

J'ai ainsi obtenu un précipité rougeâtre d'autant moins coloré que l'addition de soude a lieu dans une liqueur plus étendue.

Dans tous les cas, si on veut purifier le produit, on le redissout dans la quantité de soude strictement nécessaire pour former le sel de sodium correspondant, c'est-à-dire 1/10 du poids moléculaire de la soude. La solution sodique filtrée sur du noir animal donne un liquide jaune clair qui, précipité de nouveau par l'acide chlorhydrique dilué, fournit un produit qui, après dessiccation dans la cloche à acide sulfurique, fond vers 75°.

C'est avec ce produit que j'ai préparé les deux modifications α et β.

Éther α. — Je l'ai obtenu en faisant cristalliser le produit dans la ligroïne bouillante. Il se dépose par refroidissement une masse cristalline jaune pâle très légère fondant à 75°. Quand on fait cristalliser ce corps en petite quantité dans l'éther de pétrole, on obtient de petites aiguilles très fines, groupées en pinceau.

Éther β. — J'ai obtenu cet éther en essayant de faire cristalliser dans l'alcool le produit primitif précipité par les acides.

Les cristaux ainsi obtenus ne sont pas homogènes, ils sont constitués par un mélange de benzène-azo-cyanacétate de propyle β et de benzène-azo-cyanacétate d'éthyle. Si même l'alcool employé est en quantité suffisante et porté à la température de l'ébullition, la transformation est totale et on n'obtient que du benzène azo-cyanacétate d'éthyle, comme me l'ont prouvé les dosages d'azote et le point de fusion du produit qui atteint alors la valeur de 86°.

J'ai encore obtenu cet éther en desséchant l'éther α à 60-70°. Je me suis aperçu que dans ces conditions une portion du produit subissait la fusion et que par cristallisation dans l'éther de pétrole, il se déposait des cristaux prismatiques et de petites aiguilles fondant à 75°, tandis que les premiers fondent à 102-103°.

J'ai identifié ce produit avec celui que j'ai obtenu en précipitant l'éther α de sa solution alcaline par un courant de gaz carbonique. Le nouveau composé fond à la même température 102-103°. On voit donc que la fusion du produit primitif, c'est-à-dire une température de 70-75°, suffit pour opérer la transformation.

L'éther β est très soluble dans le benzène d'où il se dépose en petits cristaux prismatiques très nets, enchevêtrés les uns dans les autres. Ce produit, dissous dans les alcalis et précipité par les acides, fournit de nouveau l'éther α.

Le corps, soumis à l'analyse, a donné les résultats suivants :

Éther α.

DOSAGE D'AZOTE EN VOLUME.

I. Substance 0,1992 $V = 29^{cc},6$ $t = 11$ $H_0 = 770$ $Az = 17,95$
II. Substance 0,1697 $V = 25^{cc},4$ $t = 11$ $H_0 = 769,1$ $Az = 18,05$

DOSAGE DU CARBONE ET HYDROGÈNE.

I. Substance 0,3573 $H^2O = 0,1906$ $CO^2 = 0,8132$ $H = 5,92$ $C = 62,06$
II. Substance 0,3453 $H^2O = 0,1821$ $CO^2 = 0,7924$ $H = 5,86$ $C = 62,58$

DÉTERMINATION DU POIDS MOLÉCULAIRE.

Substance	$1^{gr}527$
Benzine	40^{gr} 60
Point de congélation de benzine pure	4^{o} 55
Point de congélation de la benzine après dissolution.	3^{o} 77
Abaissement du point de congélation	0^{o} 78

M = 236

Éther β.

DOSAGES D'AZOTE.

I. Substance 0,2557 V=40^{cc},7 t=21,5 H_0=764,1 Az=18,13
II. Substance 0,2900 V=45^{cc},8 t=22 H_0=764,1 Az=17,98

DOSAGE DU CARBONE ET DE L'HYDROGÈNE.

I. Substance 0,3466 H^2O=0,1854 CO^2=0,7892 H=5,97 C=62,45
II. Substance 0,3629 H^2O=0,1911 CO^2=8,8318 H=5,91 C=62,50

POIDS MOLÉCULAIRE.

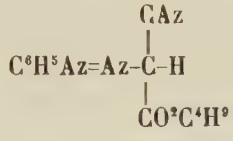
Substance	$2^{gr}20$
Benzine	$40^{gr}30$
Point de congélation de la benzine	4^{o} 55
Point de congélation après disolution	3^{o} 42
Abaissement moléculaire du point de congélation.	1^{o} 13

M = 239

Calculé pour le benzène-azo-cyanacétate de propyle

Az = 18,18
H = 5,62
C = 62,33
M = 231

Benzène-azo-cyanacétate de butyle.



J'ai cherché à obtenir ce corps en suivant une marche

identique à la précédente et en employant une quantité équivalente de cyanacétate d'isobutyle. Mais, en opérant ainsi, j'ai obtenu des produits très impurs et ne répondant pas à la composition centésimale du benzène-azo-cyanacétate d'isobutyle. Au moment de l'addition de soude (3/10 de molécule) il se produit une masse visqueuse plus ou moins abondante, en même temps qu'un liquide très coloré. Après purification du produit, c'est-à-dire précipitation, puis dissolution du précipité dans un alcali, on obtient une liqueur qui, filtrée sur du noir, fournit par les acides un précipité qui, soumis à la cristallisation, ne donne pas à l'analyse des chiffres correspondants à ceux qu'aurait fournis dans les mêmes conditions le benzène-azo-cyanacétate de butyle. Il y a là un mélange de plusieurs corps, car le produit ne fond pas à une température fixe, mais bien entre des limites assez étendues; une portion fond vers 72°, l'autre vers 85-90°. J'ai varié le mode de préparation, en recherchant l'influence de la dilution sur la pureté du produit obtenu.

Après de nombreux essais, j'ai reconnu qu'il était nécessaire d'opérer la réaction en se servant de solutions aqueuses très étendues. Le chlorure de diazo-benzène, produit comme précédemment, est versé dans 6 à 7 litres d'eau glacée, puis additionné d'éther cyanosodé butylique. Cette addition provoque la formation d'un précipité blanchâtre. On ajoute alors 3/10 de molécule de soude, et on obtient un précipité par addition d'acide dilué, qui, après purification et dessiccation, fond à 118-120°. C'est avec lui que j'ai préparé les deux modifications α et β.

Éther α. — Je l'ai obtenu en dissolvant le produit précédent dans l'éther de pétrole bouillant; il se dépose par refroidissement de fines aiguilles jaune clair, solubles dans le chloroforme, l'acide acétique, beaucoup moins dans la benzine et l'éther; point de fusion 118-120°:

Éther β. — J'ai essayé la méthode qui m'avait réussi dans

la préparation de l'éther propylique β, c'est-à-dire la fusion, mais sans résultat. Je n'ai obtenu de cette façon que l'éther primitif α, même en le soumettant à une température bien supérieure à son point de fusion, soit 150°. Pour obtenir cette modification β, il faut ajouter à la solution alcaline du produit primitif de l'acide sulfurique dilué jusqu'à commencement de précipité permanent, puis redissoudre le précipité formé dans la quantité de soude *minima*. On traite alors la solution alcaline par un courant de gaz carbonique purifié par lavage. Après dessiccation du produit obtenu qui est beaucoup plus dense que l'éther α, on le fait cristalliser dans la benzine chaude; on obtient de petits cristaux prismatiques jaune clair fondant à 102-103°. J'ai encore obtenu cet éther β en soumettant l'éther α à des cristallisations répétées dans le benzène bouillant, mais la transformation est longue, et on obtient toujours un mélange des deux éthers qu'il est facile, du reste, d'identifier au moyen de leurs points de fusion respectifs.

Voici les résultats fournis par ces éthers tant au point de vue analytique que cryoscopique.

Éther α.

DOSAGES D'AZOTE.

I. Substance 0,2190 V=31,6 t= 9 H_0=769 Az=17,32
II. Substance 0,2646 V=37,8 t=10 H_0=768 Az=17,29

DOSAGE DU CARBONE ET DE L'HYDROGÈNE.

I. Substance 0,3479 H^2O=0,1922 CO^2=0,8176 H_0=6,13 C=64,08
II. Substance 0,3693 H^2O=0,2132 CO^2=0,8581 H_0=6,41 C=63,36

DÉTERMINATION DU POIDS MOLÉCULAIRE.

Substance	2gr42
Benzine	51gr25
Point de congélation du dissolvant	4° 55
Point de congélation après dissolution	3° 58
Abaissement du point de congélation	0° 97

M=242

Éther β.

DOSAGES D'AZOTE

I. Substance 0,2204 V=33,8 t=12 H_0=767,5 Az=17,49
II. Substance 0,2314 V=32,2 t=14 H_0=769 Az=17,40

DOSAGE DU CARBONE ET DE L'HYDROGÈNE.

I. Substance 0,3477 H^2O=0,1932 CO^2=0,8162 H=6,15 C=64,07
II. Substance 0,3110 H^2O=0,1753 CO^2=0,7222 H=6,26 C=63,32

DÉTERMINATION DU POIDS MOLÉCULAIRE.

Substance	2gr30
Benzine	50gr »
Point de congélation du dissolvant	4° 55
Point de congélation après dissolution	3° 63
Abaissement du point de congélation	0° 92

M=248

Calculé pour le benzène-azo-cyanacétate de butyle:

C = 63,67
H = 6,12
Az = 17,14
M = 245

Benzène-azo-cyanacétate d'amyle.

$$C^6H^5Az = Az - \underset{\displaystyle CO^2C^5H^{11}}{\overset{\displaystyle CAz}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}} - H$$

Pour le préparer, j'ai suivi la même marche que pour l'éther butylique précédent.

Le chlorure de diazo-benzène versé dans 7 litres d'eau glacée est additionné d'éther cyanosodé amylique en quantité équivalente. Le liquide alcalinisé avec de la soude, filtré sur

du noir, puis précipité par l'acide chlorhydrique, fournit un produit qui, après dessiccation, fond vers 75°.

Éther α. — Il s'obtient facilement en dissolvant le produit précédent dans l'éther de pétrole chaud et filtrant sur du noir. Il se dépose par refroidissement une masse cristalline blanc jaunâtre, très légère, fondant à 77-78°. Ce corps est très soluble dans la benzine, le chloroforme, l'acide acétique, l'alcool méthylique et l'alcool éthylique.

Ether β. — J'ai cherché à l'obtenir en dissolvant l'éther α dans la soude ajoutée en quantité suffisante pour former le sel de sodium correspondant et précipitant ensuite par le gaz carbonique. Mais le rendement a été très minime, ce qui tient certainement à ce que ce corps est plus soluble que ses homologues inférieurs dans le bicarbonate alcalin qui prend naissance dans la réaction. J'ai essayé sans résultats la fusion pour opérer la transformation. J'ai obtenu cet éther β en dissolvant l'éther α dans la ligroïne chaude, et faisant évaporer ce dissolvant qui l'abandonne cristallisé. J'ai observé alors que si, la dissolution opérée, on laissait refroidir spontanément, on obtenait l'éther α; mais que si l'action de la chaleur se prolongeait, il ne se produisait plus de précipité par refroidissement et qu'il fallait évaporer presque complètement le dissolvant pour obtenir des cristaux jaune clair fondant à 56-57° et qui constituent l'éther β.

Ether α.

DOSAGES D'AZOTE.

I. Substance 0,1451 $V=20^{cc}1$ $t=16$ $H_0=766$ $Az=16,33$
II. Substance 0,1366 $V=19^{cc}2$ $t=14$ $H_0=754,5$ $Az=16,41$

DOSAGE DU CARBONE ET DE L'HYDROGÈNE.

I. Substance 0,2489 $H^2O=0,1520$ $CO^2=0,5908$ $H=6,77$ $C=64,73$
II. Substance 0,2205 $H^2O=0,1342$ $CO^2=0,5249$ $H=6,76$ $C=64,91$

POIDS MOLÉCULAIRE.

Substance	2gr175
Benzine	40gr28
Point de congélation de la benzine	4° 55
Point de congélation après dissolution ..	3° 5
Abaissement du point de congélation ...	1° 05

M = 251

Ether β.

DOSAGES D'AZOTE.

I. Substance 0,1473 V=21,6 t=16 H_0=757,5 Az=16,45
II. Substance 0,2483 V=34,2 t=14 H_0=762 Az=16,26

DOSAGE DU CARBONE ET DE L'HYDROGÈNE.

I. Substance 0,3433 H^2O=0,2082 CO^2=0,8214 H=6,71 C=65,05
II. Substance 0,3760 H^2O=0,2232 CO^2=0,8880 H=6,59 C=64,43

POIDS MOLÉCULAIRE.

Substance	2gr50
Benzine	50gr »
Point de congélation du dissolvant.....	4° 55
Point de congélation après dissolution..	3° 58
Abaissement du point de congélation ...	0° 97

M = 268

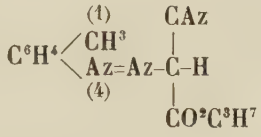
C = 64,87
H = 6,56
Az= 16,21
M = 259

CHAPITRE II

Action des cyanacétates de propyle, de butyle et d'amyle sur le chlorure de para-diazo-toluène.

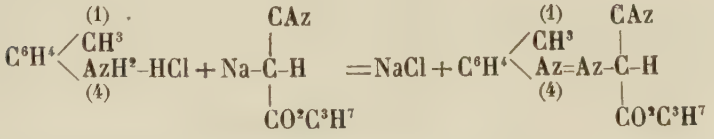
Pour la préparation des composés de cette série, je me suis servi d'une solution de para-toluidine plus étendue et ne contenant qu'une demi-molécule de ce corps par litre, la proportion d'acide chlorhydrique étant réduite dans les mêmes proportions.

Para-toluène azo-cyanacétate de propyle.



200 centimètres cubes de la solution demi-normale de para-toluidine sont additionnés de glace, puis ensuite de 100 centimètres cubes de solution normale de nitrite de soude et cela par petites portions. Le chlorure de para-diazo-toluène étendu à 6 litres avec de d'eau glacée est additionné d'une quantité équivalente de cyanacétate de propyle sodé par le mélange de cet éther à l'alcool propylique sodé.

L'addition de ce corps détermine la formation du produit d'après la réaction



La purification du produit se fait de la même façon que pour les benzène-azo-cyanacétates de butyle et d'amyle.

On obtient ainsi un précipité jaune bien plus foncé que pour l'éther correspondant de la série benzénique.

Ether α. — Il s'obtient facilement en faisant cristalliser le produit primitif dans l'éther de pétrole bouillant et additionné d'un peu de benzène.

En laissant la solution dans une étuve chaude, le dépôt cristallin s'effectue lentement, et on obtient ainsi de belles lamelles jaunes, brillantes, très peu solubles dans l'éther de pétrole et qui ont comme point de fusion 110-111°.

Ether β. — Il s'obtient en soumettant la dissolution alcaline de l'éther α à l'action du gaz carbonique purifié par des lavages à l'eau.

Le produit séché, cristallise dans l'éther de pétrole bouillant et additionné de benzène en cristaux volumineux d'une couleur jaune et fondant à 65-66°. J'ai encore obtenu cet éther en soumettant l'éther α à des cristallisations dans le benzène chaud. La transformation a même lieu au sein du mélange de benzène et de ligroïne quand la proportion du 1er corps, tout en restant inférieure à celle du 2e, est cependant assez considérable et que le mélange est soumis pendant longtemps à une température de 40°.

Éther α.

DOSAGES D'AZOTE.

I. Substance 0,1822 V=27cc t=17 H_0=765,1 Az=17,28
II. Substance 0,2142 V=32cc,1 t=18 H_0=764,2 Az=17,45

DOSAGE DU CARBONE ET DE L'HYDROGÈNE

I. Substance 0,3551 H^2O=0,1987 CO^2=0,8268 H=6,21 C=63,48
II. Substance 0,3287 H^2O=0,1803 CO^2=0,7654 H=6,10 C=63,50

POIDS MOLÉCULAIRE.

Poids de la substance.....	2gr »
Poids du dissolvant.....	46gr 85
Point de congélation de l'acide acétique.	16° 40
Point de congélation après dissolution..	15° 68
Abaissement du point de congélation...	0° 72

Poids moléculaire trouvé = 237

Éther β.

DOSAGES D'AZOTE.

I. Substance 0,1730 V=26,4 t=17° H_0=765,1 Az=17,30
II. Substance 0,2171 V=32,4 t=18° H_0=764,2 Az=17,33

DOSAGE DU CARBONE ET DE L'HYDROGÈNE.

I. Substance 0,3348 H^2O=0,1843 CO^2=0,7812 H=6,11 C=63,60
II. Substance 0,4385 H^2O=0,2444 CO^2=1,0189 H=6,19 C=63,36

DÉTERMINATION DU POIDS MOLÉCULAIRE.

Poids de la substance.....	2gr 12
Acide acétique.....	44gr 50
Point de congélation de l'acide	16° 40
Point de congélation après dissolution ..	15° 61
Abaissement du point de congélation...	0° 79

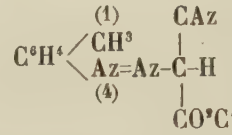
M = 236,9

Calculé pour le para-toluène-azo-cyanacétate de propyle :

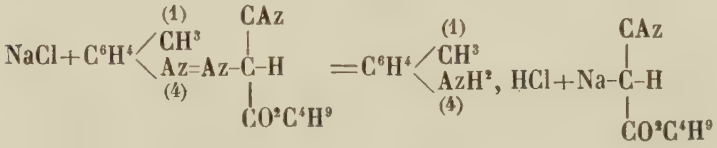
H = 6,12
C = 63,67
Az = 17,14
M = 245

Ces deux corps sont isomères avec les benzène-azo-cyanacétates de butyle.

Para-toluène-azo-cyanacétate de butyle.



La préparation a été conduite de la même façon que pour son homologue inférieur le para-toluène-azo-cyanacétate de propyle. Il prend naissance d'après l'équation



Précipité jaune amorphe fondant à 80-81°.

Ether α. — Il s'obtient en faisant cristalliser le produit primitif dans un mélange de ligroïne et de benzène. Par refroidissement lent, il se dépose de belles lamelles jaunes fondant à 102-103°, très peu solubles dans l'éther de pétrole, beaucoup plus dans le benzène et l'acide acétique.

Ether β. — Je l'ai obtenu en faisant passer dans la dissolution alcaline de l'éther α un courant de gaz carbonique. Le précipité jaune cristallise dans l'éther de pétrole en belles aiguilles jaunes friables ; point de fusion, 76-77°.

Éther α.

DOSAGES D'AZOTE EN VOLUME.

I. Substance 0,1532 $H_0=758,8$ $V=22^{cc}$ $t=20,5$ $Az=16,40$
II. Substance 0,1380 $H_0=759,2$ $V=20^{cc}$ $t=20$ $Az=16,55$

DOSAGE DU CARBONE ET DE L'HYDROGÈNE.

I. Substance 0,3186 $H^2O=0,1880$ $CO^2=0,7558$ $H=6,55$ $C=64,67$
II. Substance 0,3245 $H^2O=0,1970$ $CO^2=0,7658$ $H=6,77$ $C=64,35$
III. Substance 0,3094 $H^2O=0,1838$ $CO^2=0,7321$ $H=6,59$ $C=64,79$

DÉTERMINATION DU POIDS MOLÉCULAIRE.

Poids de la substance.....	$2^{gr}20$
Acide acétique	40^{gr} »
Point de congélation de l'acide	16° 40
Point de congélation après dissolution ..	15° 52
Abaissement du point de congélation...	0° 88

M = 250

Éther β.

DOSAGES D'AZOTE.

I. Substance 0,1818 V = 26cc,2 t = 19 H_0 = 761,3 Az = 16,25
II. Substance 0,1820 V = 25cc,8 t = 20 H_0 = 760,8 Az = 16,24

DOSAGE DU CARBONE ET DE L'HYDROGÈNE.

I. Substance 0,3079 H^2O = 0,1855 CO^2 = 0,7279 C = 64,47 H = 6,69
II. Substance 0,3375 H^2O = 0,2046 CO^2 = 0,7981 C = 65,15 H = 6,74

DÉTERMINATION DU POIDS MOLÉCULAIRE.

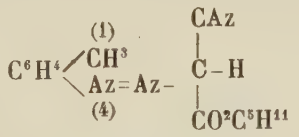
Poids de la substance.....	$2^{gr}10$
Acide acétique.....	40^{gr} »
Point de congélation du dissolvant.....	16° 40
Point de congélation après dissolution..	15° 54
Abaissement du point de congélation...	0° 86

M = 255,6

Calculé pour le para-toluène-azo-cyanacétate de butyle :

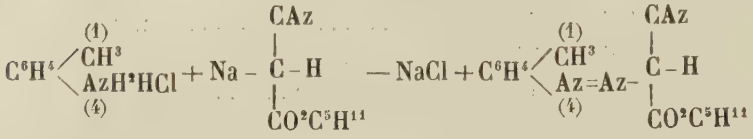
C = 64,87 H = 6,56 Az = 16,21 M = 259

Para-toluène-azo-cyanacétate d'amyle.



Il s'obtient d'une façon analogue aux autres éthers de la

même série. L'équation représentative de sa formation est :



Éther α. — Il s'obtient par cristallisation dans l'éther de pétrole additionné de benzine.

Lamelles jaunes, point de fusion 81-82°.

Éther β. — Il a été préparé en soumettant l'éther α en dissolution alcaline à un courant de gaz carbonique. On obtient ainsi une huile qui ne s'est pas solidifiée, quelles que soient les conditions de température auxquelles on l'ait soumise. La solution éthérée abandonne par évaporation un liquide rougeâtre. J'ai essayé, mais sans résultat, de soumettre ce produit à la distillation.

Vers 200°, sous une pression de 44 millimètres, il distille quelques gouttes de liquide et aussitôt le produit se décompose en laissant dans le ballon un goudron épais noirâtre.

J'ai dû me borner, dans ces conditions, à faire l'analyse du produit d'évaporation de la solution éthérée. On verra plus loin que les résultats concordent sensiblement avec ceux fournis par la théorie.

Éther α.

DOSAGES D'AZOTE.

I. Substance	0,1930	$H_0 = 760$	$V = 26,2$	$t = 19$	$Az = 15,55$
II. Substance	0,1896	$H_0 = 760$	$V = 25,8$	$t = 19$	$Az = 15,31$

DOSAGE DU CARBONE ET DE L'HYDROGÈNE.

I. Substance	0,3194	$H^2O = 0,2039$	$CO^2 = 0,7704$	$H = 7,09$	$C = 65,77$
II. Substance	0,3040	$H^2O = 0,1944$	$CO^2 = 0,7346$	$H = 7,10$	$C = 65,89$

DÉTERMINATION DU POIDS MOLÉCULAIRE.

Substance	$2^{gr}20$
Acide acétique	40^{gr} »
Point de congélation du dissolvant	16° 40
Point de congélation après dissolution	15° 62
Abaissement	0° 78

M = 282

Éther β.

DOSAGES D'AZOTE.

I. Substance 0,1407 V = $18^{cc}7$ t = 17 H_0 = 760,1 Az = 15,47
II. Substance 0,1723 V = $22^{cc}6$ t = 16 H_0 = 760 Az = 15,29

DOSAGE DU CARBONE ET DE L'HYDROGÈNE.

I. Substance 0,3163 H^2O = 0,1988 CO^2 = 0,7636 H = 6,98 C = 65,83
II. Substance 0,3795 H^2O = 0,2414 CO^2 = 0,9149 H = 7,06 C = 65,76

DÉTERMINATION DU POIDS MOLÉCULAIRE.

Substance	$2^{gr}30$
Acide acétique	40^{gr} »
Point de congélation (acide pur)	16° 40
Point de congélation après dissolution	15° 59

M = 283

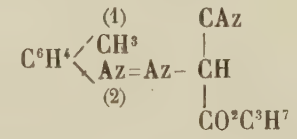
Calculé pour le para-toluène-azo-cyanacétate d'amyle :

C = 65,93
H = 6,95
Az = 15,38
M = 273

CHAPITRE III

Action des cyanacétates de propyle, de butyle et d'amyle sur le chlorure de diazo-ortho-toluène.

Ortho-toluène-azo-cyanacétate de propyle.



Cet éther a été préparé comme le composé correspondant en para. Sa préparation a donné lieu aux remarques suivantes. L'addition d'acide chlorhydrique dilué détermine la formation d'un produit liquide qui ne se concrète qu'au bout de plusieurs jours. La solution primitive alcaline, bien que n'étant pas colorée en rouge, fournit cependant, par l'action de l'acide chlorhydrique dilué, un produit rouge foncé et qu'il est difficile de séparer complètement, même en opérant une série de précipitations par l'acide chlorhydrique, suivies de dissolutions dans les alcalis.

Éther α. — Le produit primitif est dissous dans l'éther de pétrole additionné de benzène.

Il se dépose tout d'abord des cristaux colorés en rouge. Quand on s'aperçoit que la solution surnageante est jaune, on la décante et elle laisse déposer de beaux cristaux jaunes très purs.

Point de fusion : 75-76°

Éther β. — Il a été obtenu en suivant la marche habituelle,

On l'obtient aussi facilement en prolongeant l'action de la chaleur sur le corps dissous dans le mélange de benzine et d'éther de pétrole. Il constitue des cristaux d'une netteté remarquable, affectant la forme de prismes obliques rhomboïdaux ou hexagonaux.

Point de fusion : 100-101°

Éther α.

DOSAGES D'AZOTE.

I. Substance 0,1782 t=17 H_0=763 V=26cc4 Az=17,27
II. Substance 0,1801 t=17 H_0=762,8 V=26,6 Az=17,19

DOSAGE DU CARBONE ET DE L'HYDROGÈNE.

I. Substance 0,3480 H^2O=0,1963 CO^2=0,8123 H=6,27 C=63,64
II. Substance 0,3334 H^2O=0,1828 CO^2=0,7802 H=6,39 C=63,81

POIDS MOLÉCULAIRE.

Substance	2gr30
Acide acétique	40gr »
Point de congélation	16° 40
Point de congélation après dissolution	15° 42
Abaissement	0° 98

M=233

Éther β.

DOSAGES D'AZOTE.

I. Substance 0,1943 H_0=764,8 t=18 V=29cc Az=17,37
II. Substance 0,1714 H_0=764,6 t=17 V=25,2 Az=17,16

DOSAGE DU CARBONE ET DE L'HYDROGÈNE.

I. Substance 0,4108 H^2O=0,2282 CO^2=0,9605 C=63,76 H=6,17
II. Substance 0,3886 H^2O=0,2130 CO^2=0,9125 C=64,03 H=6,09

POIDS MOLÉCULAIRE.

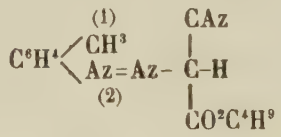
Substance	$2^{gr}40$
Acide acétique	40^{gr} »
Point de congélation (acide pur)	16° 40
Point de congélation après dissolution	15° 39
Abaissement du point de congélation	1° 01

M = 237

Calculé pour l'ortho-toluène-azo-cyanacétate de propyle :

C = 63,67 H = 6,12 Az = 17,14 M = 245

Ortho-toluène-azo-cyanacétate de butyle.



J'ai essayé de le préparer comme son homologue inférieur, mais je n'ai obtenu ainsi qu'un précipité extrêmement coloré en rouge. Les dosages d'azote ont montré que ce produit s'écartait nettement de ceux fournis par la théorie.

J'ai tenté d'opérer la précipitation de l'éther en solution acide, comme l'avait fait Krucheberg, pour les benzène-azo-cyanacétates de méthyle et d'éthyle. La solution acide, que je supposais contenir l'éther cherché, était additionnée d'acétate de soude en excès, destiné à saturer l'excès de HCl. Après vingt-quatre heures, j'ai ainsi obtenu un précipité tout aussi impur que le premier.

J'ai enfin neutralisé exactement la solution par de la soude; dans ce but, je verse dans la solution acide qui, après addition d'éther cyanosodé, ne contient plus que 1/10 d'équivalent d'acide chlorhydrique, la quantité équivalente de soude, diluée dans 500 centimètres cubes d'eau. Cette addition de soude

doit se faire par portions, sinon on obtient un produit coloré. Il se sépare au bout de peu de temps un précipité floconneux, volumineux, blanchâtre, que l'on sépare dès son apparition du reste du liquide et que l'on lave à part.

Si ce précipité reste en suspension dans le liquide trop longtemps, il se transforme en une matière rougeâtre et l'opération est manquée.

Le précipité floconneux dont j'ai parlé, est dissous dans la soude en quantité inférieure à 1/10 du poids moléculaire, proportion toujours suffisante pour former le sel de sodium, correspondant soluble dans l'eau. L'addition de soude provoque la formation d'une petite quantité de produit coloré peu soluble dans l'eau, tandis que la combinaison alcaline de l'éther reste dissoute. Il reste à purifier le produit par filtration sur du noir et précipitations suivies de dissolutions dans les alcalis.

Ce mode de préparation, qui m'a seul permis de préparer l'éther en question, m'a permis de comprendre de quelle façon agissait la grande quantité d'eau reconnue nécessaire dans toutes les préparations, à partir du benzène-azo-cyanacétate de butyle. C'est que cette addition d'eau diminue la proportion relative de soude contenue dans un volume déterminé de liquide.

Du reste, en préparant les benzène-azo-cyanacétates et les para-toluène-azo-cyanacétates, en neutralisant exactement les liquides où se produisent les réactions, j'ai pu obtenir ces corps à un plus grand état de pureté qu'en me bornant à employer de très grandes dilutions.

Il me paraît donc très vraisemblable que les alcalis en excès entravent la production de ces corps.

Ether α. — Même en prenant les précautions indiquées dans la préparation du produit primitif, on ne peut éviter la formation d'une petite quantité de matière colorante.

Aussi, quand on vient à soumettre le produit à la cristallisation, il se dépose en premier lieu des cristaux souillés d'un peu de matière colorante.

Le liquide surnageant seul, séparé de ces derniers, fournit des cristaux parfaitement dépourvus d'impuretés. L'éther se présente sous la forme de petits cristaux lamelleux fondant à 80-81°.

Éther β. — Ce produit a été obtenu par la méthode habituelle, cristaux lamelleux allongés jaune clair, fondant à 114-115°.

Éther α.

DOSAGES D'AZOTE

I. Substance	0,1557	t=21	H_0=763,6	V=22,2	Az=16,32
II. Substance	0,1620	t=21	H_0=763,8	V=22,8	Az=16,10

DOSAGE DU CARBONE ET DE L'HYDROGÈNE

I.	0,3280	H^2O= 1990	CO^2=0,7801	H=6,74	C=64,44
II.	0,3600	H^2O=0,2188	CO^2=0,8699	H=6,75	C=65,11

Éther β.

DOSAGES D'AZOTE

I. Substance	0,1724	H_0=764,5	t=17	V=24,4	Az=16,54
II. Substance	0,2132	H_0=763,6	t=16	V=29,8	Az=16,35

DOSAGE DU CARBONE EI DE L'HYDROGÈNE

I.	0,2650	H^2O=0,1610	CO^2=0,6327	C=65,10	H=6,75
II.	0,2888	H^2O=0,1772	CO^2=0,6903	C=65,18	H=6,81

DÉTERMINATION DU POIDS MOLÉCULAIRE

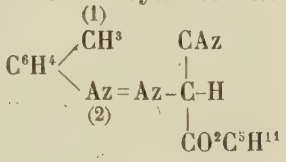
Substance	2gr45
Acide acétique	40gr »
Point de congélation de l'acide pur	16° 40
Après dissolution	15° 48
Abaissement du point de congélation	0° 92

M = 266

Calculé pour l'ortho-toluène-azo-cyanacétate de butyle:

Az = 16,22
H = 6,57
C = 64,87
M = 259

Ortho-toluène-azo-cyanacétate d'amyle.



Même procédé de préparation que précédemment. Après addition de soude en quantité, juste suffisante pour neutraliser la solution acide contenant l'éther, il surnage un liquide huileux que l'on sépare par l'éther. Le résidu, additionné de soude et d'eau, fournit une liqueur jaune rougeâtre qui précipite par les acides. Ce précipité, facilement soluble dans l'éther de pétrole, donne par évaporation une masse cristalline brillante, devenant opaque à l'air constituant l'éther α.

Le produit fond à 74-75°.

Éther β. — Je l'ai obtenu en évaporant à chaud la solution éthérée du produit primitif. Ce liquide a, du reste, été identifié à celui que fournit le gaz carbonique dans la solution alcaline de l'éther α.

En distillant ce produit, j'ai obtenu le même résultat que pour le para-toluène-azo-cyanacétate d'amyle β.

Vers 220°, P = 46 millimètres, il distille une très petite quantité de liquide dont une portion se solidifie dans le tube abducteur, et l'autre liquide que l'on peut recueillir et qui présente une forte odeur cyanée. En même temps, le contenu du ballon se décompose presque instantanément et reste rempli d'une matière noire et visqueuse. 30 grammes de ce produit m'ont donné ainsi une quantité trop faible pour être soumise à l'analyse. Je me suis donc borné à analyser le

produit résultant de l'action du gaz carbonique sur la solution alcaline de l'éther repris par l'éther et évaporé.

Éther α.

DOSAGES D'AZOTE

I. 0,1637 V = 21,3 H_0 = 764,2 t = 15 Az = 15,31
II. 0,1599 V = 21,2 H_0 = 764 t = 15 Az = 15,61

DOSAGE DU CARBONE ET DE L'HYDROGÈNE

I. 0,3304 H^2O = 0,2141 CO^2 = 0,7958 H = 7,19 C = 65,62
II. 0,3299 H^2O = 0,2090 CO^2 = 0,7932 H = 7,03 C = 65,57

POIDS MOLÉCULAIRE

Substance	2gr 60
Acide acétique	40gr »
Point de congélation du dissolvant	16° 40
Point de congélation après dissolution	15° 48
Abaissement du point de congélation	0° 92

M = 282

Éther β.

DOSAGES D'AZOTE

I. Substance 0,2013 H_0 = 766,2 t = 16 V = 25,8 Az = 15,09
II. Substance 0,1356 H_0 = 766,1 t = 17 V = 17,9 Az = 15,42

DOSAGE DU CARBONE ET DE L'HYDROGÈNE

I. Substance 0,3852 H^2O = 0,2434 CO^2 = 0,9272 H = 7,02 C = 65,64
II. Substance 0,3914 H^2O = 0,2438 CO^2 = 0,9436 H = 6,92 C = 65,74

POIDS MOLÉCULAIRE

Substance	2gr 60
Acide acétique	40gr »
Point de congélation de l'acide acétique	16° 40
Point de congélation après dissolution	15° 42
Abaissement du point de congélation	0° 98

M = 265

Calculé pour l'ortho-toluène-azo-cyanacétate d'amyle :

C = 65,93
H = 6,95
Az = 15,38
M = 273

CHAPITRE IV

Dérivés métalliques de substitution correspondant aux éthers benzène-azo-cyanacétiques.

Après avoir préparé la série d'éthers que je viens de décrire, je me suis attaché à isoler les combinaisons sodiques de ces éthers, car il est naturel de penser que celles-ci se prêteront bien aux synthèses puisque l'atome de sodium d'une molécule organique, en général, dégage plus de chaleur avec les radicaux d'acides minéraux qu'avec la molécule organique.

Pour les sels de sodium des homologues inférieurs, M. Haller et Krucheberg les préparaient par dissolution de l'éther dans l'alcool, addition d'alcoolate et évaporation du tout. J'ai fait usage de ce procédé, mais la température élevée que l'on est obligé d'atteindre pour chasser les alcools propylique, butylique et amylique exerce une action décomposante sur le produit et celui-ci ne peut être purifié.

Sodium benzène-azo-cyanacétate de propyle.

$$C^6H^5-Az=Az-\underset{\displaystyle CO^2C^3H^7}{\overset{\displaystyle CAz}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-Na + H^2O$$

J'ai essayé de le préparer en dissolvant l'éther dans le benzène et ajoutant du sodium en quantité équivalente. Dans les premiers moments l'action est assez vive, il se dégage de l'hydrogène, mais le sodium est rapidement englobé par le sel formé et la réaction s'arrête d'elle-même.

On arrive facilement à l'obtenir de la façon suivante : 20 grammes de benzène-azo-cyanacétate de propyle sont dissous dans la benzine et additionnés d'une quantité équivalente de sodium dissous dans 60 grammes d'alcool propylique.

Les deux liquides, chauffés séparément, sont mélangés. Au bout de vingt-quatre heures il se dépose une poudre cristalline jaune qui est essorée sur une plaque de porcelaine dégourdie.

En dissolvant ce corps dans l'eau légèrement alcalinisée, j'ai pu, par évaporation dans le vide, obtenir au bout de quelques jours des aiguilles jaune clair.

Ces cristaux, desséchés pendant plusieurs heures à 130°, retiennent encore une demi-molécule d'eau.

Une température plus élevée les décompose.

L'analyse a été effectuée sur le produit desséché à 130°.

DOSAGES D'AZOTE.

I. Substance 0,1448 V = 20cc 1 t = 16 H_0 = 764,8 Az = 16,32
II. Substance 0,2046 V = 28 6 t = 17 H_0 = 766,7 Az = 16,30

DOSAGE DU CARBONE ET DE L'YDROGÈNE.

I. Substance 0,3275 H^2O = 0,1596 CO^2 = 0,6558 H = 5,40 C = 54,60
II. Substance 0,3050 H^2O = 0,1414 CO^2 = 0,6108 H = 5,14 C = 54,61

DOSAGE DU SODIUM.

Il a été dosé par la méthode acidimétrique, grâce à ce que ces sels se décomposent avec la plus grande facilité par les acides, avec mise en liberté de l'éther.

I. Substance 0,50
Acide N/10 30cc Soude N/10 11cc 1 Na = 18,9 × 0,0023 × 200 = 8,68
II. Substance 0,50
Acide N/10 30cc Soude N/10 11cc Na = 19cc × 200 × 0,0023 = 8,74

Calculé pour le sodium benzène-azo-cyanacétate de propyle + 1/2 H^2O :

C = 54,96 H = 4,96 Na = 8,77 Az = 16,03

Sodium benzène-azo-cyanacétate de butyle.

$$C^6H^5Az=Az-\underset{\displaystyle CO^2C^4H^9}{\overset{\displaystyle CAz}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-Na+4H^2O$$

20 grammes de benzène-azo-cyanacétate de butyle sont dissous dans la benzine et additionnés d'une quantité équivalente de sodium dissous dans l'alcool butylique. Il se dépose une poudre cristalline jaune hygrométrique. Il cristallise dans l'eau en aiguilles jaunes allongées contenant 4 H^2O qui, portées à 130°, retiennent 1/2 H^2O. L'analyse a été faite sur le produit chauffé à 130°.

DOSAGE DU SODIUM.

I. Substance 0,50
Acide N/10 30cc Soude N/10 11,5 $Na=18,5\times0,0023\times200=8,50$
II. Substance 0,50
Acide N/10 30cc Soude N/10 11,7 $Na=18,3\times0,0023\times200=8,41$

DOSAGES D'AZOTE.

I. Substance	0,2012	$H_0=766,2$	$t=16$	$V=25,7$	$Az=15,01$
II. Substance	0,1410	$H_0=766,3$	$t=17$	$V=18,3$	$Az=15,18$

DOSAGE DU CARBONE ET DE L'HYDROGÈNE.

I.	0,2472	$H^2o=0,1281$	$Co^2=0,5102$	$H=5,74$	$C=56,28$
II.	0,2830	$H^2o=0,1455$	$Co^2=0,5853$	$H=5,71$	$C=56,32$

Calculé pour le sodium benzène-azo-cyanacétate de butyle + 1/2 H^2O :

$C=56,52$ $H=5,43$ $Az=15,21$ $Na=8,33$

Sodium benzène-azo-cyanacétate d'amyle.

$$C^6H^5-Az=Az-\underset{\displaystyle CO^2C^5H^7}{\overset{\displaystyle CAz}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-Na+H^2O$$

Il se prépare comme les autres sels par mélange de la

dissolution benzénique de l'éther avec l'alcoolate de sodium amylique. Poudre cristalline jaune hygrométrique cristallisant dans l'eau en petites tables rhomboïdales. Porté à 130, il garde une molécule d'eau; le dosage a été fait sur ce produit.

DOSAGE DU SODIUM

I. Substance 0,50
Acide N/10 30cc soude N/10 13cc Na = 17 × 0,0023 × 200 = 7,82
II. Substance 0,50
Acide N/10 30cc soude N/10 13cc2 Na = 16,8 × 0,0023 × 200 = 7,73

DOSAGES D'AZOTE

I. Substance	0,2132	V = 25,8	t = 17	H_0 = 767,8	Az = 14,18
II. Substance	0,1934	V = 23,6	t = 18	H_0 = 765,2	Az = 14,13

DOSAGE DU CARBONE ET DE L'HYDROGÈNE

I. Substance	0,3039	H^2O = 0,1642	CO^2 = 0,6249	H = 6,00	C = 56,05
II. Substance	0,2750	H^2O = 0,1437	CO^2 = 0,5635	H = 5,80	C = 55,87

Calculé pour le sodium benzène-azo-cyanacétate d'amyle :

Az = 14,04
H = 6,02
C = 56,18
Na = 7,69

Jusqu'à présent, les auteurs qui se sont occupés de la question qui fait l'objet de ce travail, ont décrit des combinaisons alcalines des éthers. Seul Uhlmann(1) a décrit pour ses composés nitrés, analogues à ceux que je prépare, des sels d'argent. Or, on sait que l'introduction des groupes AzO^2 dans les molécules imprime à celles-ci une fonction acide plus prononcée,

(1) Uhlmann, *Journ. für prakt. Chem.*, t. XXI, p. 217.

quand surtout les groupes AzO^2 se trouvent dans le voisinage d'un CH. Il en est de même pour d'autres groupements.

Il n'est donc pas surprenant d'après cela que Uhlmann ait pu obtenir des sels avec ses composés nitrés.

Il m'a paru intéressant de rechercher si les éthers que j'ai préparés se conduiraient de la même façon. Mes essais ont été faits avec le benzène-azo-cyanacétate de propyle dont j'ai pu obtenir les sels d'argent et de baryum.

Sel d'argent.

$$C^6H^5Az=Az-\underset{\displaystyle CO^2C^3H^7}{\overset{\displaystyle CAz}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-Ag$$

Pour obtenir ce sel, il suffit de dissoudre le sodium benzène-azo-cyanacétate de propyle dans l'eau, ajouter une solution de nitrate d'argent, laisser déposer, filtrer, essorer sur une plaque poreuse. La poudre d'abord jaune clair devient par dessiccation légèrement verdâtre.

L'argent a été dosé par simple calcination du sel dans un creuset et pesée

I. Substance	0,405	Ag = 0,1284	Ag °/₀ = 31,70
II. Substance	0,4583	Ag = 0,1462	Ag °/₀ = 31,98
	Théorie :	Ag = 31,96	

Baryum benzène-azo-cyanacétate de propyle.

$$C^6H^5Az=Az-\underset{\displaystyle CO^2C^3H^7}{\overset{\displaystyle CAz}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-Ba-\underset{\displaystyle CO^2C^3H^7}{\overset{\displaystyle CAz}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-Az=Az-C^6H^5$$

5 grammes de sodium benzène-azo-cyanacétate de propyle ont été dissous dans l'eau, puis additionnés d'une solution aqueuse

d'azotate de baryte. Il ne se forme pas de précipité à la température ordinaire, mais il s'en forme un au bout de quelques minutes si l'on vient à chauffer.

Précipité cristallin léger et rosé.

La baryte y a été dosée par la méthode acidimétrique.

Substance 0,50
Acide N/10 20cc NaOH N/10 3cc Ba = 0,0068 × 17 × 200 = 23,12

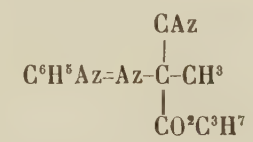
Substance 0,50
Acide N/10 20cc NaOH N/10 3cc2 Ba = 0,0068 × 16,8 × 200 = 22,84

Théorie : Ba = 22,81

CHAPITRE V

Action des iodures alcooliques sur les benzène-azo-cyanacétates sodés.

Méthyl-benzène-azo-cyanacétate de propyle.



10 grammes de sodium benzène-azo-cyanacétate de propyle ont été dissous dans 50 grammes d'alcool propylique et additionnés de 100 grammes de benzène, puis de la quantité équivalente d'iodure de méthyle.

Le mélange d'abord limpide est chauffé au refrigérant ascendant pendant 4 heures. Le liquide surnageant le dépôt est évaporé à sec et repris par divers dissolvants.

Le produit ne cristallise pas et reste liquide, malgré l'application du froid produit par le mélange de glace et de sel marin. Un essai de distillation a montré que le produit se décomposait avant de distiller.

J'ai dû, dans ces circonstances, me borner à analyser le produit liquide obtenu en premier lieu par évaporation de la benzine et de l'alcool propylique.

DOSAGES D'AZOTE.

I. Substance 0,1719 V=25,8 t=21 H_0=764 Az=17,19
II. Substance 0,1753 V=26,5 t=21 H_0=764 Az=17,30

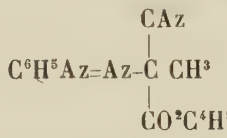
DOSAGE DU CARBONE ET DE L'HYDROGÈNE.

I. Substance 0,2990 H^2O=0,1686 CO^2=0,6958 H=6,26 C=63,46
II. Substance 0,4089 H^2O=0,2293 CO^2=0,9544 H=6,23 C=63,65

Calculé pour le méthyl-benzène-azo-cyanacétate de propyle :

Az= 17,14
H = 6,12
C = 63,67

Méthyl-benzène-azo-cyanacétate de butyle.



Il s'obtient d'une façon analogue au précédent éther.

Il cristallise dans le benzène en petits cristaux prismatiques presque incolores, fondant à 69-70.

DOSAGES D'AZOTE.

I. Substance 0,2302 t=21 H_0=761,8 V=33,1 Az=16,33
II. Substance 0,1422 t=19 H_0=760,2 V=20,8 Az=16,64

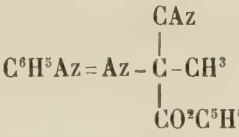
DOSAGE DU CARBONE ET DE L'HYDROGÈNE.

I. 0,2396 H^2O=0,1369 CO^2=0,5580 H=6,35 C=64,72
II. 0,3048 H^2O=0,1842 CO^2=0,7249 H=6,71 C=64,85

Calculé pour le méthyl-benzène-azo-cyanacétate de butyle :

C=64,84 H=6,57 Az=16,22

Méthyl-benzène-azo-cyanacétate d'amyle.



La réaction des iodures alcooliques sur les sels de sodium

ne paraît pas dans les deux préparations précédentes avoir été complète si on examine la petite quantité de produit obtenu. L'excès de sel n'ayant pas réagi s'enlève du reste facilement puisqu'il est soluble dans l'eau.

Ce faible rendement m'a déterminé à essayer l'action de l'argent benzène-azo-cyanacétate d'amyle obtenu par précipitation entre une solution de nitrate d'argent et une solution alcaline de l'éther, sur l'iodure de méthyle. Il suffit de dissoudre l'iodure de méthyle dans la benzine, d'y verser le sel d'argent parfaitement sec et de chauffer au refrigérant à reflux. Au bout d'une heure, la réaction est terminée.

Il suffit de filtrer, évaporer le liquide qui abandonne un résidu fluide qui ne s'est pas solidifié et que je n'ai pas pu faire cristalliser.

Comme les autres éthers il se décompose quand on veut le soumettre à la distillation.

L'analyse a par suite été faite sur le produit de l'évaporation de la solution benzénique.

DOSAGES D'AZOTE

I. Substance 0,1413 V = 19cc6 t = 24 H_0 = 760,6 Az = 15,27
II. Substance 0,2053 V = 25cc3 t = 19 H_0 = 761 Az = 15,25

DOSAGE DU CARBONE ET DE L'HYDROGÈNE

I. Substance 0,3172 H^2O = 0,1905 CO^2 = 0,7597 C = 65,31 H = 6,66
II. Substance 0,3362 H^2O = 0,2050 CO^2 = 0,8100 C = 65,70 H = 7,01

Calculé pour le méthyl-benzène-azo-cyanacétate d'amyle :

C = 65,93
H = 6,95
Az = 15,38

En résumé, ces quelques recherches me permettent de tirer les conclusions suivantes :

1° Les cyanacétates de propyle, de butyle et d'amyle se conduisent vis-à-vis des chlorures de diazo-benzène, de diazo-para-toluène et ortho-toluène, comme leurs homologues inférieurs. Cette propriété m'a permis de préparer :

Les benzène-azo-cyanacétates de propyle, de butyle et d'amyle ;

Les para-toluène-azo-cyanacétates de propyle, de butyle et d'amyle ;

Les ortho-toluène-azo-cyanacétates de propyle, de butyle et d'amyle.

Ces corps se présentent chacun sous deux modifications isomères et aucun d'eux n'est doué du pouvoir rotatoire.

2° Les causes qui effectuent la transformation de l'éther α en éther β sont multiples. Outre celles énumérées par Krucheberg et M. Haller pour les homologues inférieurs, j'ai montré que pour les uns la simple fusion suffit, tandis que d'autres peuvent supporter une température bien supérieure à leur point de fusion sans éprouver de transformation. Certains liquides effectuent cette transformation.

J'ai signalé la benzine, l'éther de pétrole et même l'éther sulfurique.

3° Ces corps jouissent de propriétés nettement acides, ce qui est démontré par la production des sodiums benzène-azo-cyanacétates de propyle, de butyle et d'amyle, qui sont susceptibles de faire double décomposition avec un certain nombre de sels, ce qui m'a permis de préparer les combinaisons argentique et barytique de ces corps.

4° Ces éthers, bien qu'étant des acides faibles puisqu'ils sont séparés de leurs sels par l'action du gaz carbonique, donnent cependant des sels stables puisque les sels alcalins cristallisent dans l'eau et que les autres sels ne se décomposent pas au sein de cette dernière.

5° Les combinaisons salines de ces corps et plus particu-

lièrement le sel d'argent réagissent facilement sur les iodures alcooliques pour donner lieu à des corps que l'on peut regarder comme les éthers des premiers qui ont une fonction acide faible. Cette propriété m'a permis de préparer les méthyl-benzène-azo-cyanacétates de propyle, de butyle et d'amyle.

En terminant, je tiens à remercier M. Haller et à lui exprimer toute ma reconnaissance pour les conseils bienveillants qu'il n'a cessé de me donner durant le cours de ces recherches.

Je n'oublie pas, enfin, que c'est dans le laboratoire de M. Barthe que ce travail a été fait, et combien il a concouru à sa réussite tant par ses encouragements que ses conseils.

Vu : *Le Doyen*,
A. PITRES.

Vu bon a imprimer :
Le Président de la thèse,
A. FIGUIER.

Vu et permis d'imprimer :
Bordeaux, le 16 juillet 1896.
Le Recteur,
A. COUAT.

Bordeaux. — Impr. G. Gounouilhou, rue Guiraude, 11.